



**INTERNATIONALES ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C07C 311/57, 311/53, 333/12 C07C 311/48, 391/02 C07D 251/42, 239/42, 295/215 C07D 333/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/10086 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1993 (27.05.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/HU92/00047 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. November 1992 (12.11.92) (30) Prioritätsdaten: 3554/91 13. November 1991 (13.11.91) HU P 92 00895 18. März 1992 (18.03.92) HU P 92 01169 7. April 1992 (07.04.92) HU (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MTA KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETE [HU/HU]; Pusztaszeri u. 59-67, H-1025 Budapest (HU). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BESENYEI, Gábor [HU/HU]; Bocskai u. 106, H-1153 Budapest (HU). NÉMETH, Sándor [HU/HU]; Ilosvay S.P. u. 148/1, H-1147 Budapest (HU). SIMÁNDI, László [HU/HU]; Ruszti u. 10, H-1022 Budapest (HU). BELÁK, Mária [HU/HU]; Pesti u. 62, H-1173 Budapest (HU). FISCHER, Éva [HU/HU]; Csalán u. 39/a, H-1025 Budapest (HU).	(74) Anwalt: DANUBIA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS LTD.; Postfach 198, H-1368 Budapest (HU). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CS, JP, KR, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING N-(ARYLSULFONYL)-CARBAMIDE ACID DERIVATES AND INTERMEDIATES USEFUL FOR CARRYING OUT THIS PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-(ARYLSULFONYL)-CARBAMID-SÄURE-DERIVATEN UND DEN IN DIESEM VERFAHREN VERWENDBAREN INTERMEDIEREN		
$\text{ArSO}_2\text{NHCZR}^4\text{R}^5$ <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$ </div> (I) </div>		
(57) Abstract An improved process is disclosed for preparing known N-(arylsulphonyl)-carbamic acid derivatives (carbamide, carbamate and thiocarbamate) having the formula (I), in which Ar can be an aryl group, Z can be N, S or O and R ⁴ and R ⁵ can be different aliphatic, cycloaliphatic or aromatic groups. To produce these compounds, arylsulphonylimines having the general formula (II): ArSO ₂ N=XR ¹ R ² R ³ , in which R ¹ , R ² et R ³ , independently from each other, designate C ₁₋₁₂ -alkyl, cyclohexyl, optionally substituted benzyl, phenyl or naphthyl; and X stands for an atom of phosphorus, arsenic, antimony, sulphur, selenium, tellurium or iodine, are catalytically carbonylated with CO and the resulting arylsulphonyl isocyanate having the formula (III): ArSO ₂ NCO is reacted during or after carbonylation with compounds having the general formula (IV): R ⁴ R ⁵ ZH.		
(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von an sich bekannten N-(Arylsulfonyl)-Carbamid-Säure-Derivaten (Carbamide, Carbamate und Thiocarbamate) der allgemeinen Formel (I), worin Ar für Arylgruppe, Z für N, S oder O steht und R ⁴ sowie, R ⁵ unterschiedliche aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppen sein können. Die Verbindungen werden hergestellt, indem Arysulfonylimine der allgemeinen Formel (II): ArSO ₂ N=XR ¹ R ² R ³ , worin R ¹ , R ² und R ³ unabhängig voneinander für C ₁₋₁₂ -Alkyl, Cyclohexyl, ggf. substituiertes Benzyl, Phenyl oder Naphthyl stehen, und X für Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen-, Tellur- oder Jodatom steht, katalytisch mit CO carbonyliert werden und das entstehende Arylsulfonylisocyanat der allgemeinen Formel (III): ArSO ₂ NCO während oder nach der Carbonylierung mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV): R ⁴ R ⁵ ZH umgesetzt werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröfentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-(ARYLSULFONYL)-CARBAMID-
SÄURE-DERIVATEN UND DEN IN DIESEM VERFAHREN VERWENDBAREN
INTERMEDIEREN**

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von an sich bekannten N-(Arylsulfonyl)-carbamid-säure-Derivaten (Carbamide, Carbamate und Thiocarbamate) (Verfahren A). Die Erfindung betrifft ferner ein neues, chemisch eigenartiges Verfahren zur Herstellung der in dem Verfahren A als Intermediere verwendbaren Arylsulfonylisocyanate (Verfahren B), des weiteren ein neues Verfahren zur Herstellung eines Teiles der in den Verfahren A und B als Intermediere verwendbaren Arylsulfonylimine (Verfahren C) und schließlich neue Arylsulfonylimine, die zum Teil nach dem Verfahren C, zum Teil nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die mit dem Verfahren A herstellbaren N-(Arylsulfonyl)-carbamidsäure-Derivate entsprechen der allgemeinen Formel (I)



worin

Ar für Phenyl, Benzyl, Naphthyl, Pyridyl oder Thienyl steht, das durch C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₄-Alkenyl, C₁₋₁₂-Haloalkyl, C₁₋₄-Haloalkenyl, C₁₋₁₂-Alkoxy, C₁₋₁₂-Haloalkoxy, C₃₋₆-Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Nitro, Cyano, aliphatisches Acyl, aromatisches Acyl, Alkoxycarbonyl, Aryl-oxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy-sulfonyl, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, N,N-Dialkylcarbamoyle, N,N-Dialkylthiocarbamoyle und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiert sein kann, und

R⁴ und R⁵ für

- a) C₁₋₆-Alkyl,
- b) C₁₋₆-Haloalkyl,
- c) Alkoxyalkyl,

- 2 -

- d) Aryloxyalkyl,
- e) C₃₋₆-Alkenyl,
- f) C₃₋₆-Haloalkenyl,
- g) C₃₋₆-Alkynyl,
- h) C₃₋₈-Cycloalkyl,
- i) C₃₋₈-Cycloalkyl, das durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Haloalkyl oder durch Halogen substituiert ist,
- j) Benzyl,
- k) Phenyl,
- l) Naphthyl,
- m) Pyridyl,
- n) Pyrimidinyl,
- o) Triazinyl,
mit der Einschränkung, daß R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Gruppen k) - o) stehen können,
- p) die Gruppen j) - m), die durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Haloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Haloalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, C₁₋₄-Alkylamino und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiert sind,
- r) die Gruppen n) und o), die substituiert sind wie unter p) angegeben,
- s) Wasserstoff,
- t) Elektronenpaar stehen oder
- u) R⁴ und R⁵ zusammen eine α,ω -Alkylenkette mit 4-6 Kohlenstoffatomen bilden, die durch ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Sulfinyl-, Sulfonyl- oder C₁₋₄-Alkyliminogruppe unterbrochen sein kann, und
- z für ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom steht mit der Einschränkung, daß im Falle Z = O oder S R⁴ für Elektronenpaar steht und R⁵ eine der Bedeutungen a) - m) und p) hat, während im Falle Z = N R⁴ und R⁵ eine andere Bedeutung als Elektronenpaar haben.

Unter den N-(Arylsulfonyl)-carbamidsäure-Derivaten finden sich zahlreiche Verbindungen mit vorteilhaften biologischen Wirkungen. Die Amidderivate zeichnen sich durch vari-

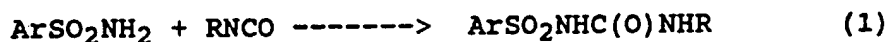
- 3 -

able biologische Wirkungen aus; während die N-(Arylsulfonyl-N'-triazinyl- (oder -pyrimidinyl-) Verbindungen in erster Linie als Herbizide bekannt sind, weisen die statt eines aromatischen N-Heterocyclus eine Phenylgruppe oder aliphatische oder alicyclische Gruppe enthaltenden Derivate antidiabetische, herzzrhythmusregulierende oder krebshemmende Wirkung auf. Die O-Ester und S-Ester zeigen eine Antidotum-Wirkung gegen die Phytotoxizität von Herbiziden auf Triazin- und Thiocarbamatbasis beziehungsweise weisen selbst eine herbizide Wirkung auf.

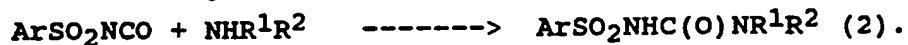
Zur Herstellung der Derivate von Arylsulfonylcarbamidsäuren sind zahlreiche Methoden ausgearbeitet worden. Einen umfassenden Überblick geben die folgenden Literaturstellen: Chem. Rev., 1952, 50, 1-46; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E4, 267-272, 332, 400-402, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983.

Die verbreitet angewendeten beziehungsweise die in der zitierten Literatur nicht beschriebenen Verfahren können wie folgt zusammengefaßt werden.

Sulfonamide und ihre Alkalisalze werden in Gemischen aus Wasser und Aceton, Wasser und Tetrahydrofuran oder in organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart tertiärer Amine, mit aliphatischen Isocyanaten unter Bildung von N-(Arylsulfonyl)-N'-alkylharnstoffen umgesetzt [Ger. 1 201 337, Brit. 808 071, US 2 371 178]:

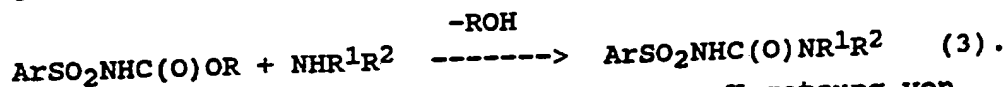


Die Additionsreaktion von Arylsulfonylisocyanaten und primären oder sekundären Aminen liefert ebenfalls Sulfonylharnstoffe [Chem. Rev. 1965, 65, 369-376 sowie die dort angegebene Literatur]:

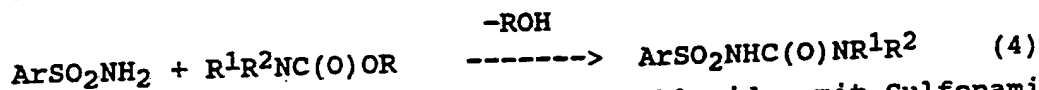


Bei der Aminolyse von N-Sulfonylcarbamidsäureestern entstehen in guter Ausbeute die entsprechenden Harnstoffe. Die Reaktion kann in einem Lösungsmittel oder durch Pyrolyse des Ammoniumsalzes des Carbamats ausgeführt werden [J.

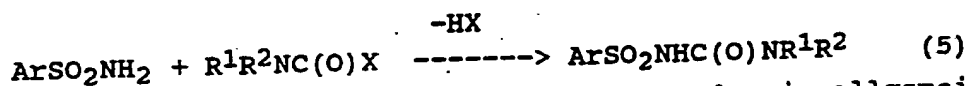
- 4 -

Org. Chem. 1958, 23, 923-929]:

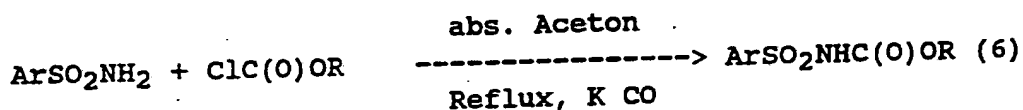
Auch die bei etwa 100 °C vorgenommene Umsetzung von Arylsulfonamiden und N-substituierten Carbamaten führt zu N-(Arylsulfonyl)-harnstoffen [Brit. 604 259 (CA 43 1061b /1949/), Monatsh. Chem. 1972, 103, 1377]:



Bei der Umsetzung von Carbamoylchloriden mit Sulfonamiden entstehen unter Austritt von Salzsäure Sulfonylharnstoffe [Brit. 538 884 (CA 36, 3511 /1942/), Brit. 604 259 (CA 43 1061b /1949/), Swiss 222077 (CA 43, 821 /1949/)]. Die Carbamoylchloride werden im allgemeinen durch die Umsetzung von primären oder sekundären Aminen mit Phosgen hergestellt und häufig ohne zwischenzeitliche Isolierung weiterverwendet:

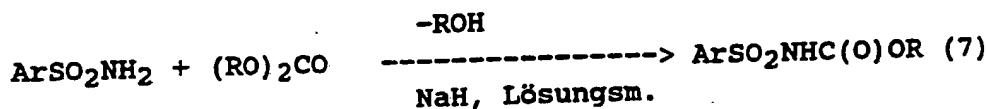


N-(Arylsulfonyl)carbamidsäureester werden im allgemeinen durch Umsetzung von Arylsulfonamiden mit Chlorameisensäureestern hergestellt [J. Org. Chem. 1958, 23, 923; US 3 799 760, US 3 933 894, EP 101 407]:



In analoger Weise können aus Chlorthioameisensäureestern und Sulfonamiden Arylsulfonylthiocarbamidsäure-Sester hergestellt werden [DE 2 644 446].

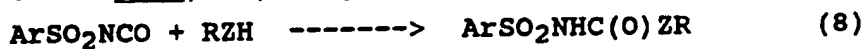
Arylsulfonylcarbamate sind zugänglich, indem als acylierendes Agens Kohlensäureester eingesetzt werden [US 4 612 385, EP 96 003]:



Eine einfache Möglichkeit zur Herstellung von Arylsul-

- 5 -

fonylcarbamaten ist die Umsetzung von Arylsulfonylisocyanaten mit Alkoholen beziehungsweise Mercaptanen [J. Heterocycl. Chem. 1980, 17, 271]:



Z = O, S

Sulfonylthiocarbamidsäure-S-ester entstehen in guter Ausbeute bei der alkalischen Hydrolyse von N-(Arylsulfonyl)-imino-dithiokohlensäuredimethylestern oder bei der mit H₂O₂ vorgenommenen Oxydation von N-(Arylsulfonyl)-dithiocarbamidsäuremethylester [Nippon Kagaku Zasshi 1970, 91 (12) 1168-73, CA 75, 19878].

Bei der thermischen Umlagerung von N-Tosyliminokohlensäurediethylester entsteht N-Ethyl-N-tosylkarbamidsäureethylester [J. Org. Chem. 1963, 28, 2902].

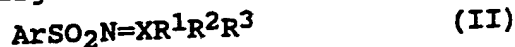
Gemäß den ungarischen Patentschriften Nr. 202 487, 203 719 und 204 779 werden Sulfonylharnstoffe, -carbamate und -thiocarbamate durch katalytische Carbonylierung von N-Halogensulfonamidaten hergestellt. Diese Methode beseitigt zwar viele Nachteile der früheren Verfahren, ihre Anwendbarkeit ist jedoch beschränkt, weil an der Arylgruppe keine gegen Oxydation, saure oder alkalische Hydrolyse empfindlichen Gruppen vorhanden sein dürfen.

Die beschriebenen Verfahren entsprechen den modernen Anforderungen des Umweltschutzes, der Technologie und der Wirtschaftlichkeit nur zum Teil. Ein bedeutender Teil der Verfahren basiert auf der mittelbaren oder unmittelbaren Verwendung von Phosgen, was zu schweren Umweltschutz- und Korrosionsproblemen führt. Die nicht mit Phosgen arbeitenden Verfahren erfordern den Einsatz von sonstigen schwer handhabbaren, feuergefährlichen und/oder giftigen Ausgangsstoffen, in manchen Fällen sind die Ausbeuten nur gering. Für die meisten der beschriebenen Verfahren ist charakteristisch, daß sie Reaktionsschritte enthalten, die bei verhältnismäßig hohen Temperaturen vorgenommen werden müssen, was die Kosten für Energieträger erhöht. Auf Grund all die-

- 6 -

ser Nachteile bestand ein Bedürfnis zur Entwicklung eines neuen, besseren Verfahrens zur Herstellung von Sulfonyl-carbamidsäure-Derivaten.

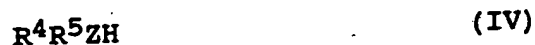
Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß sich die Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (II)



katalytisch zu den Arylsulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)



carbonylieren lassen, wenn man als Katalysator ein Übergangsmetall aus der 4., 5. oder 6. Periode des Periodischen Systems, das Oxyd, Salz, Carbonyl oder den Komplex eines solchen Metalls verwendet, in dem die koordinative Bindung durch ein Kohlenstoff-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Tellur- und/oder Halogenatom gebildet wird, und die Arylsulfonylisocyanate der allgemeinen Formel (III) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



zu den gewünschten N-(Arylsulfonyl)-carbamidsäure-Derivaten der allgemeinen Formel (I) reagieren.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von N-(Arylsulfonyl)-carbamidsäure-Derivaten der allgemeinen Formel (I)



worin die Bedeutung von Ar, R^4 , R^5 und Z die gleiche wie eingangs angegeben ist. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist kennzeichnend, daß man (gegebenenfalls in situ hergestellte) Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (II)



worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist und R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C₁₋₁₂-Alkyl,

Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Naphthyl stehen, wobei die beiden letztgenannten Gruppen durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Haloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Haloalkoxy und/oder

- 7 -

Halogen einfach oder mehrfach substituiert sein können,
oder Elektronenpaar oder Sauerstoffatom stehen,
R¹ und R² zusammen eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe
bilden, oder

R¹, R² und R³ für die an eine Polymermatrix gekoppelten For-
men der aufgeführten Gruppen stehen mit der Einschrän-
kung, daß wenigstens eine der Gruppen R¹, R² und R³ für
eine Kohlenwasserstoffgruppe steht, die mit Jod, Schwe-
fel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen oder Antimon eine
kovalente Bindung zu bilden vermag, und

X für Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen-,
Tellur- oder Jodatom steht,

katalytisch carbonyliert, wobei man als Katalysator ein
Übergangsmetall aus der 4., 5. oder 6. Periode des Perio-
dischen Systems, das Oxyd, Salz, Carbonyl oder den Komplex
eines solchen Metalls verwendet, in dem die koordinative
Bindung durch ein Kohlenstoff-, Zinn-, Stickstoff-, Phos-
phor-, Arsen-, Antimon-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-,
Tellur- und/oder Halogenatom gebildet wird, wobei der Ka-
talyse vorer zubereitet oder im Reaktionsgemisch gene-
riert werden kann und als homogener, heterogener oder he-
terogenisierter homogener Katalysator vorliegt und auf das
Ausgangsmin der allgemeinen Formel II bezogen in einer Men-
ge von 10⁻³ - 10 Masse% zum Einsatz kommt, und die Carbo-
nylierungsreaktion bei -20 °C bis 200 °C, vorzugsweise -20
°C bis 120 °C, und einem CO-Partialdruck von 10⁵ - 10⁷ Pa
in einem Lösungsmittel 0,1-10 Stunden lang vornimmt, und
nach Abschluß der Carbonylierung dem das Arylsulfonyliso-
cyanat der allgemeinen Formel (III)



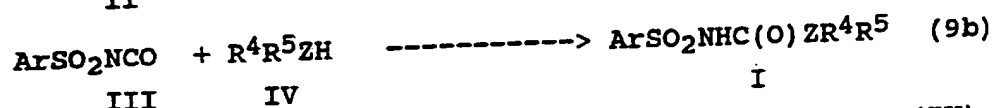
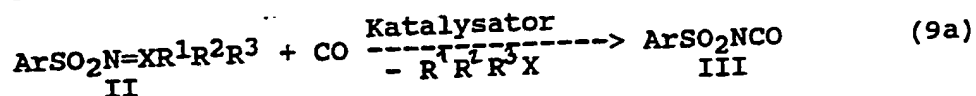
(worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist) ent-
haltenden Reaktionsgemisch ein Reagens der allgemeinen For-
mel (IV)



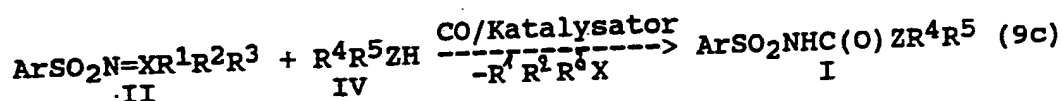
- 8 -

worin die Bedeutung von R^4 , R^5 und Z die gleiche wie oben ist, zusetzt oder die Carbonylierung in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel IV vornimmt und das erhaltene Produkt der allgemeinen Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

Das Verfahren läßt sich durch folgende Reaktionsschemata veranschaulichen:



oder für den Fall, daß in Gegenwart der Verbindung (IV) carbonyliert wird:



Für die Substituentenbedeutungen sind die folgenden besonders bevorzugt: Ar: 2-Chlorphenyl, 2-Methoxycarbonylphenyl, 2-Ethoxycarbonylphenyl, 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl, Methoxycarbonyl-3-thienyl, 3-(Dimethylaminocarbonyl)-2-pyridyl; Z: Stickstoff; R^4 und R^5 : 4-ethyl-6-methoxy-2-triazinyl, Wasserstoff, Methyl, 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinyl, 4,6-bis(Difluormethoxy)-2-pyrimidinyl, 4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl, 4-Chlor-6-methoxy-2-pyrimidinyl, 4-Ethoxy-2-pyrimidinyl, 4-Methylamino-6-ethoxy-2-thiazinyl. Die in den Gruppen Ar vorhandenen aliphatischen Substituenten haben besonders bevorzugt 1-4 Kohlenstoffatome.

Die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel I wird in einem Lösungsmittelmedium vorgenommen. Als Lösungsmittel kommen die üblichen organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Acetonitril oder

- 9 -

deren Gemische in Frage. Es hat sich erwiesen, daß eine geringe Menge eines Nitrils (Acetonitril, Benzonitril) die Reaktion verbessert. Man verwendet deshalb bevorzugt als Lösungsmittel ein Nitril oder an anderes der genannten Lösungsmittel, dem etwas Nitril zugesetzt wurde.

Die Carbonylierung der Verbindungen II erfolgt in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysator kommen die Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Periode des Periodischen Systems, ihre Oxyde, Salze, Carbonyle oder diejenigen Komplexe in Frage, die als Donoratom ein Kohlenstoff-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Tellur- und/oder Halogenatom enthalten. Auch Gemische dieser Katalysatoren können verwendet werden.

Es ist besonders bevorzugt, als Metallkomponente des Katalysators Palladium einzusetzen.

Der Katalysator kann homogen, heterogen beziehungsweise heterogenisiert (immobilisiert) sein. Er kann vorher bereit worden sein, oder man generiert ihn in situ. Als Träger heterogener und immobilisierter Katalysatoren kommen zum Beispiel Aluminiumoxyd, Silikagel, Aktivkohle und organische Polymere in Frage.

Der Katalysator wird in einer Menge von auf das Ausgangssulfonylimin bezogen 10^{-3} - 10 Masse% eingesetzt.

Das für die Carbonylierungsreaktion verwendete Kohlenmonoxyd kann als reines Gas oder als Gasgemisch zur Anwendung kommen. Als Verdünnungskomponente kommt alle Gase und Dämpfe in Frage, die gegenüber dem Katalysator und den Reaktionsteilnehmern inert sind. Als Beispiele seien genannt: Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase, Luft, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Wasserdampf, Dämpfe von organischen Lösungsmitteln. Manche Katalysatoren beziehungsweise Reaktanten können jedoch gegenüber dem Verdünnungsgas empfindlich sein, deshalb können die für die einzelnen Katalysatoren und Reaktionskomponenten zulässigen Verdünnungsgase unterschiedlich sein. Der CO-Partialdruck im Reaktor liegt zwischen

- 10 -

10^5 und 10^7 Pa.

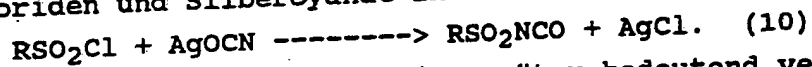
Die Carbonylierungsreaktion wird bei Temperaturen zwischen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei Temperaturen zwischen $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeführt. Die Temperatur wird in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators und der thermischen Stabilität der Reaktionsteilnehmer gewählt.

Die Carbonylierung wird entweder in Gegenwart der Verbindung IV vorgenommen, oder nach Beendigung der Carbonylierung wird die Verbindung IV zugesetzt, wobei das Zielprodukt I entsteht.

Da die phosgenfreie Carbonylierung unter den angegebenen Bedingungen jedoch neu und wertvoll ist, besteht auch ein Bedürfnis, die auf diesem Wege erfolgende Herstellung der Arylsulfonylisocyanate zu schützen. Wenn man nach der Carbonylierung kein Reagenz IV zusetzt, bleibt die Reaktion beim Isocyanat III stehen.

Zur Herstellung von Sulfonylisocyanaten sind schon um die Jahrhundertwende erfolgreiche Versuche unternommen worden, und seitdem wurden zahlreiche Reaktionswege ausgearbeitet. Im folgenden wird ein kurzer Überblick gegeben.

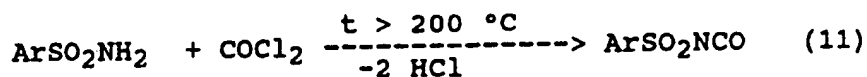
Billeter [Berichte 1903, 36, 3213; 1904, 37, 690; 1905, 38, 2013] stellte Sulfonylisocyanate durch Umsetzen von Sulfonylchloriden und Silbercyanat in 5-38 %iger Ausbeute her:



Obwohl die Ausbeute dieser Reaktion später bedeutend verbessert werden konnte, hat das Verfahren keinen Eingang in die Praxis gefunden.

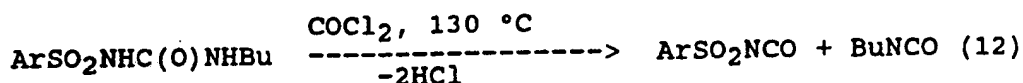
Krzikalla beobachtete, daß die Sulfonamide, ähnlich wie die primären aromatischen und aliphatischen Amine, mit Phosgen bei hohen Temperaturen zu Sulfonylisocyanaten reagieren [GB 692 360 (CA 47 8771)]:

- 11 -



(Ar = substituiertes Phenyl), die Ausbeuten lagen bei etwa 50 %.

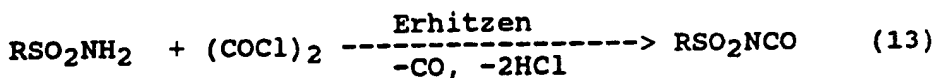
Wesentlich bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn statt des Sulfonamides seine Derivate, zum Beispiel die N-(Arylsulfonyl)-N'-butylharnstoffe, mit Phosgen umgesetzt wurden [J. Org. Chem. 1966, 31, 2658-61; Angew. Chem. Int. Ed. 1966, 5, 704-12]:



Die beiden Isocyanate lassen sich durch Destillation leicht voneinander trennen, die Ausbeute liegt über 80 %.

Abwandlungen dieser Methode sind die Verfahren, in denen die Phosgenierung des Sulfonamids in Gegenwart niederer aliphatischer Isocyanate oder aliphatischer Amine vorgenommen wird [Chem. Rev. 1965, 65, 369-76; DE 2 152 971 /CA 79 18386].

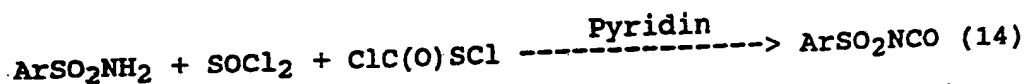
In mehreren Publikationen wurde darüber berichtet, daß zur Herstellung aromatischer bzw. aliphatischer Sulfonylisocyanate statt Phosgen auch Oxalylchlorid verwendet werden kann [J. Org. Chem. 1964, 29, 2592-5; J. Med. Chem. 1965, 8, 781-4]. Die Ausbeuten hängen stark von der an die Sulfonylgruppe gebundenen Kohlenwasserstoffgruppe ab.



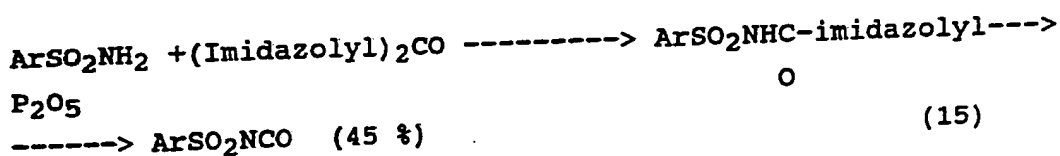
R = Phenyl, p-Tolyl, Piperidyl

Gemäß einer Stauffer-Anmeldung können Sulfonamide mit Thionylchlorid und Chlorcarbonylsulfonylchlorid in Gegenwart von Pyridin zu Sulfonylisocyanaten umgesetzt werden [US 4 835 053 /CA 102 78564]:

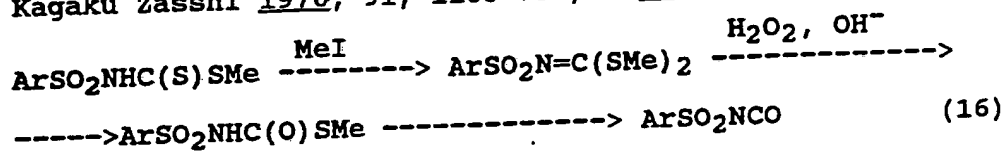
- 12 -



Nach JP 70/19 893 (CA 73 98607) kann ein durch die Umsetzung von Sulfonamiden mit N,N-Carbonyldiimidazol erhaltenes Zwischenprodukt durch in Gegenwart von P_2O_5 vorgenommene Erhitzen zu Sulfonylisocyanat umgesetzt werden:

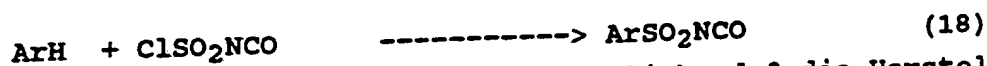
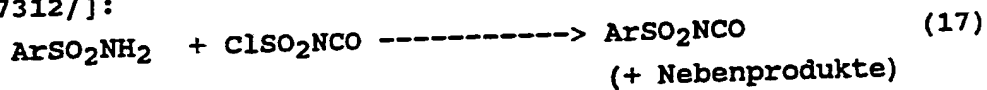


Aus N-sulfonyldithiocarbamaten können in einer mehrstufigen Synthese Sulfonylisocyanate hergestellt werden [Nippon Kagaku Zasshi 1970, 91, 1168-73 /CA 75 19878/]:



Der letzte Schritt ist entweder Erhitzen in Xylol oder Chlorieren.

Das Chlorsulfonylisocyanat erwies sich gleich in zweierlei Weise zur Herstellung von Sulfonylisocyanaten als geeignet [DE 3 132 944 /CA 98 215319/; Ger. 1 289 526 /CA 70 87312/]:



Aus diesem Überblick ist ersichtlich, daß die Herstellung von Sulfonylisocyanaten keine einfache Aufgabe für den Chemiker ist. Geht man von Sulfonamiden aus, so gibt die Phosgenierung die besten Ausbeuten. Soll kein Phosgen ver-

- 13 -

wendet werden, so müssen andere, sehr reaktive Verbindungen eingesetzt werden, in manchen Fällen handelt es sich um mehrstufige, komplizierte Reaktionswege.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren (Verfahren B) zur Herstellung von Arylsulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)



(worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist). Für das Verfahren ist kennzeichnend, daß man Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (II)



worin die Bedeutung von Ar, R^1 , R^2 und R^3 und X die gleiche wie oben ist, unter den für das Verfahren A angegebenen Bedingungen carbonyliert.

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren A und B als Ausgangsstoffe benötigten Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel II sind zum Teil bekannt, zum Teil neu. Als Beispiele aus der Literatur können genannt werden:

X = I; R^1 = (substituiertes) Phenyl, $\text{R}^2 = \text{R}^3$ = Elektronenpaar, Chem. Lett. 1975, 361;

X = S, Se, Te; $\text{R}^1 = \text{R}^2$ = (substituiertes) Phenyl; R^3 = Elektronenpaar, Zh. Org. Khim. 1979, 15, 896-899
Zh. Org. Khim. 1974, 10, 807-810;

X = P, As, Sb; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3$ = (substituiertes) Phenyl, Berichte 1964, 97, 747, 769 und 789.

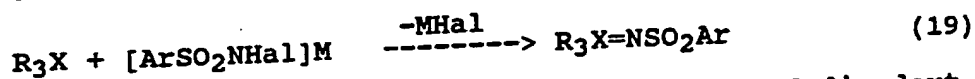
Die literaturbekannten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (II) gehen von einer Sulfonamidkomponente und Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



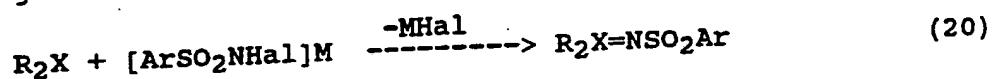
aus, worin R^6 und R^7 Abgangsgruppen oder Elektronenpaare sind und R^1 , R^2 und R^3 eine der oben für diese Gruppen angegebenen Bedeutungen haben. Dabei ist entweder der Sulfonylstickstoff des Sulfonamids in oxydiertem Zustand und

- 14 -

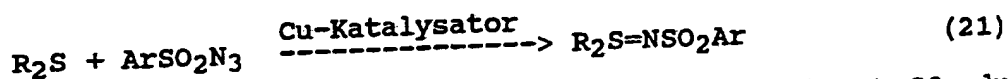
das Heteroatom X der Verbindung V in reduziertem Zustand:



X = P, As, Sb, Chem. Rev. 1978, 78, 65-79 und die dort angegebene Literatur;

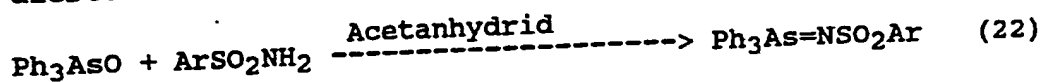


X = S, Chem. Rev. 1978, 78, 65-79 und die dort angegebene Literatur;

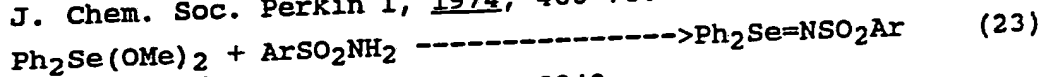


Hier ist der oxydierte Zustand des Sulfonylstickstoffs durch Azidbildung hervorgerufen [Synthesis 1979, 596-597].

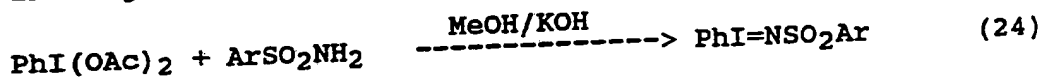
Die zweite Möglichkeit ist, daß der Sulfonamidstickstoff in reduziertem und das Heteroatom X der Verbindung V in oxydiertem Zustand vorliegt:



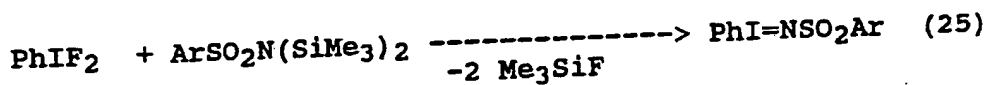
J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 460-70.



Zh. Org. Khim. 1987, 23, 2242-2243.



Chem. Lett., 1975, 361-362.

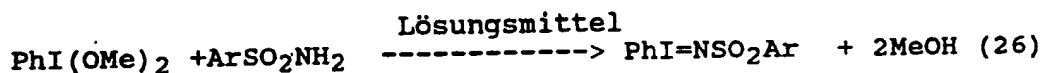


Alle diese Verfahren haben den einen oder anderen Nach-

- 15 -

teil. N-Halogensulfonamidate lassen sich nur aus verhältnismäßig wenig Sulfonamiden bilden, d. h. die Anzahl der aus diesen herstellbaren Sulfonyliminen ist notwendigerweise begrenzt. Für manche Reaktionstypen werden aggressive (stark alkalische oder stark saure) Medien, zum Beispiel Acetanhydrid verwendet, oder sie laufen nur bei hohen Temperaturen ab (s. zum Beispiel die Gleichungen (22), (24), (25)), und diese Umstände begrenzen den Kreis der herstellbaren Sulfonylimine ebenfalls. Viele der aufgeführten Verfahren sind sehr zeitaufwendig, und ihre Ausbeute ist gering.

In eigenen Versuchen zur Herstellung von Arylsulfonyliminen wurde nun überraschenderweise gefunden, daß das I,I-Dimethoxyjodbenzol mit aromatischen Sulfonamiden unter schonenden Reaktionsbedingungen, schnell und in guter Ausbeute Arylsulfonylimine bildet:



Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren (Verfahren C) zur Herstellung der eine engeren Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) bildenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)



worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist, R^1 für eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe steht und R^2 sowie R^3 Elektronenpaare sind. Da zwei Substituenten R für Elektronenpaar stehen, kann man die Verbindungen (IIa) auch $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{IR}_1$ schreiben. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) werden erfindungsgemäß hergestellt, indem man Arylsulfonamide der allgemeinen Formel (VI)



worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist, mit vorzugsweise in situ hergestellten, I,I-disubstituierten

- 16 -

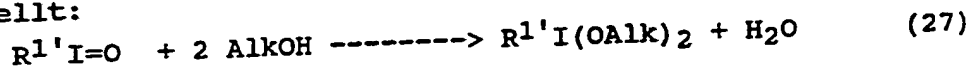
organischen Jodverbindungen der allgemeinen Formel (VII)



worin die Bedeutung von R^1 die gleiche wie oben ist und Alk für Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen steht, bei Temperaturen zwischen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Minute bis 2 Stunden lang umgesetzt.

Die Substituenten der gegebenenfalls substituierten Phenyl- bzw. Naphthylgruppe R^1 sind bevorzugt: C_1 -4-Alkyl-, C_1 -4-Haloalkyl, C_1 -4-Haloalkoxy, C_1 -4-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl und/oder Halogen.

im allgemeinen nicht herauspräpariert, sondern aus den entsprechenden Jodosylaromaten und Alkoholen in situ hergestellt:



Inorg. Chem., 1983, 22, 1563-5

In diesem Fall ist es zweckmäßig, in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels zu arbeiten. Als solche kommen die in der Laboratoriumspraxis üblicherweise eingesetzten organischen und anorganischen wasserentziehenden Mittel, zum Beispiel Magnesiumsulfat, Magnesiumperchlorat, natürliche oder synthetische Zeolithe, Orthoameisensäureester, 2,2-Dimethoxypropan und Dicyclohexylcarbodiimid, in Frage. Die Selektivität des Verfahrens ist im allgemeinen besser, wenn das Reaktionsgemisch wasserfrei ist.

Die Umsetzung wird in einem Lösungsmittel vorgenommen. Als Lösungsmittel kommen niedere aliphatische Alkohole, vorzugsweise Methanol, des weiteren Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Nitrile, aliphatische oder aromatische Nitroverbindungen oder Gemische aus niederen aliphatischen Alkoholen und den aufgeführten sonstigen Lösungsmitteln in Frage.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) werden aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrieren, Eindampfen und/oder Ausfällen mit einem Lösungsmittel isoliert. Als Lösungsmittel zum Ausfällen verwendet man vorzugsweise ein

- 17 -

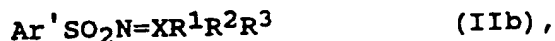
inertes Lösungsmittel, das keine alkoholischen Hydroxylgruppen enthält.

Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) geht man zum Beispiel so vor, daß man die Jodosylverbindung $R^1'I=O$ in Gegenwart einer äquivalenten Menge Arylsulfonamid der allgemeinen Formel (VI) in dem entsprechenden Alkohol AlkOH, zum Beispiel in Methanol (Alk = Me), eine kurze Zeit rührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Es ist auch möglich, zuerst die Dialkoxyjodverbindung zu bereiten und zu deren Lösung das Sulfonamid zu geben.

Gemäß einer bevorzugten Variante des Verfahrens C wird die organische Jodverbindung $R^1'I(OAlk)_2$ an eine Polymermatrix oder einen sonstigen festen Träger gekoppelt. Diese trägergebundene Jodverbindung kann dann die Füllung eines Reaktors bilden, durch den das Lösungsmittel mit den übrigen Komponenten der Reaktion hindurchströmt. Die Entfernung des Wassers kann hier außerhalb des Reaktors erfolgen. Ferner ist bei dieser Lösung vorteilhaft, daß die organische Jodverbindung, nachdem das Arylsulfonylamin der allgemeinen Formel (IIa) weiter umgesetzt (carbonyliert) wurde, leicht zurückgewonnen werden kann.

Schließlich betrifft die Erfindung noch neue Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (IIb)



worin

Ar' für 2-Halophenyl, 2-(2-chlorethoxy)-phenyl, 2-(C₁-4-Alkoxy-carbonyl)-phenyl, 2-(C₁-4-Alkoxy-carbonyl)-benzyl, 3-(Dimethylaminocarbonyl)-pyrid-2-yl oder 2-(C₁-4-Alkoxy-carbonyl)-thien-3-yl steht und die Bedeutung von R¹, R², R³ und X die für die bei der allgemeinen Formel (II) angegebene ist.

Diese eine engere Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) bildenden neuen Verbindungen können sowohl nach literaturbekannten Verfahren [s. die Reaktions-

- 18 -

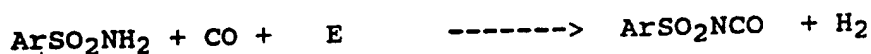
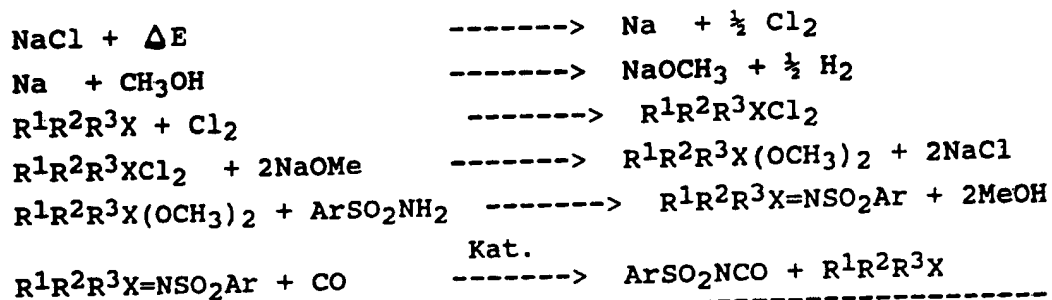
gleichungen (19) - (25), s. auch die Ausführungsbeispiele] wie auch - wenn X für Jod steht - mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens C hergestellt werden. Sie können ebenso wie die bekannten Verbindungen (II) in der Arzneimittel- und Pflanzenschutzmittelindustrie als Intermediere für Arylsulfonylisocyanate, -harnstoffe, -carbamate und -thiocarbamate, als Oxydationsmittel oder zur in Gegenwart eines geeigneten Katalysators erfolgenden Synthese der Amino- und Iminoderivate von Kohlenwasserstoffen verwendet werden.

Die Vorteile der Erfindung können wie folgt zusammengefaßt werden:

- 1) Die Verfahren A und B erfordern kein Phosgen, es ist deshalb sicherer und umweltfreundlicher als die gegenwärtig in der Praxis üblichen Verfahren.
- 2) Die Intermedien der allgemeinen Formel II können unter schonenderen Reaktionsbedingungen hergestellt werden als die N-Halogensulfonamide, und dadurch ist der Kreis der durch Carbonylierung der Verbindungen II erhältlichen Isocyanate bzw. der aus diesen herstellbaren Verbindungen I wesentlich größer, als dies bei N-Halogensulfonamiden der Fall ist. Da die gemäß dem Verfahren C verwendeten organischen Jodverbindungen sich in organischen Lösungsmitteln gut lösen, verläuft die Reaktion schnell. Gemäß dem Verfahren C verläuft die Reaktion zum Arylsulfonylimid schon bei Raumtemperatur, was einen geringeren Energieaufwand bedeutet.
- 3) Die Carbonylierung kann bei geringem bis mittlerem Druck und Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C, in homogener Phase ausgeführt werden, was eine einfache und energiesparende Technologie ermöglicht.
- 4) Das Verfahren ist leicht in bekannte technologische Prozesse einfügbar und bietet infolge seines guten Atomausnutzungsgrades die Möglichkeit zur Entwicklung einer umweltfreundlichen Technologie. Eine Realisierungsmög-

- 19 -

lichkeit zeigt die folgende Reaktionsreihe:



Das bedeutet, daß die Bruttoreaktion prinzipiell auch so ausgeführt werden kann, daß als einziges Nebenprodukt Wasserstoff entsteht.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Verfahren A

Beispiel 1

1,86 g (5 mMol) N-p-Tosyliminojodbenzol (4-CH₃C₆H₄-SO₂N=IC₆H₅) werden in 10 ml Dichlormethan in Gegenwart von 37,3 mg PdCl₂(PhCN)₂ als Katalysator mit einem Anfangs-CO-Druck von 3,7 MPa bei 25 °C eine Stunde lang carbonyliert. Das homogene Reaktionsgemisch wird unter Stickstoffatmosphäre in eine Glasapparatur überführt. Dort werden unter Rühren und Außenkühlung 0,64 g (5 mMol) 2-Chloranilin zugegeben. Nach 1-2 Minuten beginnt sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, mit Diethylether behandelt und dann filtriert. Man erhält 1,0 g (62 %) N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(2-chlorphenyl)-harnstoff.

IR: 1698, 1599, 1547, 1444, 1353, 1160 cm⁻¹

Beispiel 2

1,6 g (4 mMol) N-p-Tosyl-Se,Se-diphenyl-selenylimin [4-CH₃C₆H₄SO₂N=Se(C₆H₅)₂] werden in 10 ml Dichlormethan in Gegenwart von 50 mg PdCl₂(PhCN)₂ und 0,2 ml Benzonitril

- 20 -

mit einem Anfangsdruck von 3,6 MPa bei 45-50 °C 4 Stunden lang carbonyliert. Im folgenden arbeitet man wie im Beispiel 1 und erhält 0,83 g (64 %) N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(2-chlorphenyl)-harnstoff.

Beispiel 3

1,11 g (2,63 mMol) N-(2-Chlorphenylsulfonyl)-Se,Se-diphenyl-selenylimin [$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] werden in Gegenwart von 45,5 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ als Katalysator in einem Gemisch aus 5 ml Dichlormethan und 0,2 ml Acetonitril bei einem Druck von 4,1 MPa und einer Temperatur von 60 °C 2 Stunden lang carbonyliert. Nachdem der Reaktor abgekühlt ist und die Gasphase abgeblasen wurde, wird das Gemisch mit 0,33 g 2-Amino-4-methyl-6-methoxytriazin versetzt und bei Raumtemperatur weitere 14 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wird eingedampft, filtriert und das Produkt mit Petrolether gewaschen. Man erhält den N-(2-Chlorphenylsulfonyl)-N'-(4-methyl-6-methoxy-triazin-2-yl)-harnstoff in 52 %iger Ausbeute.

Beispiel 4

2,36 g (5,66 mMol) N-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-imino-jodbenzol ($2\text{-CH}_3\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{IC}_6\text{H}_5$) werden in Gegenwart von 63 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ in einem Gemisch aus 10 ml Dichlormethan und 0,2 ml Acetonitril bei Raumtemperatur 15 Minuten lang carbonyliert ($P^{\circ}\text{CO} = 4,0 \text{ MPa}$). Nach Abblasen der Gasphase wird das Reaktionsgemisch mit 0,7 g (5 mMol) 2-Amino-4-methyl-6-methoxytriazin versetzt und unter Luftausschluß eine Nacht lang gerührt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man 1,8 g N-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-N'-(4-methyl-6-methoxytriazin-2-yl)-harnstoff einer Reinheit von 80 %, das entspricht einer Ausbeute von 66,8 %.

Beispiel 5

3,8 g (10 mMol) N-p-Tosyl-imino-jodbenzol ($4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{IC}_6\text{H}_5$) werden in Gegenwart von 46 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ in einem Gemisch aus 10 ml Dichlormethan und 0,2 ml Acetonitril

- 21 -

bei einem CO-Druck von 4,0 MPa und Zimmertemperatur 45 Minuten lang carbonyliert. Nach dem Abblasen der Gasphase wird das Reaktionsgemisch mit 1,23 g 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin versetzt und eine weitere Stunde lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft und das Produkt mit Petroläther gewaschen. Man erhält 2,45 g N-p-Tosyl-N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff einer Reinheit von 85 %, das entspricht einer Ausbeute von 65 %.

Analog zu den Beispielen 1-5 werden durch Carbonylieren von Sulfonyliminen der allgemeinen Formel (II) und Umsetzen der als Intermediäre entstehenden Sulfonylisocyanate mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt.

Beispiel 16

In einen druckfesten Reaktor von 45 ml Volumen werden 1,1 g (2,6 mMol) 2-(CH₃OC(O)C₆H₄SO₂N=IPh, 0,4 g (2,85 mMol) 2-Amino-4-methyl-6-methoxytriazin, 49 mg PdCl₂(PhCN)₂-Komplex und 10 ml Acetonitril eingefüllt. Der Reaktor wird mit unter 3,5 MPa Druck stehendem Kohlenstoffmonoxyd aufgefüllt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 16 Stunden lang gerührt. Nach dem Abblasen der Gasphase wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhält den N-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-N'-(4-methyl-6-methoxytriazin-2-yl)-harnstoff in 80 %iger Ausbeute (HPLC).

Auf die gleiche Weise, jedoch ausgehend vom 2-Amino-4-methyl-6-methoxyethoxytriazin erhält man in 71 %iger Ausbeute N-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-N'-(4-methyl-6-methoxyethoxy-triazin-2-yl)-harnstoff.

Auf die im Beispiel 1 angegebene Weise werden die in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßten Carbamate und Thio-carbamate hergestellt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Ausgangsverbindung (II)	Aminkompo- nente (IV)	Endprodukt (I)	Aus- beute %	Physikalische Daten MS bzw. IR (KBr)
6	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	n-Butylamin	N-(4-Methylphenylsulfo- nyl)-N'-n-butylharnstoff	60	(M + H) ⁺ 271
7	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	Benzylamin	N-(4-Methylphenylsulfo- nyl)-N'-benzylharnstoff	60	3325, 3150(br), 2900, 1675, 1340, 1180 cm ¹
8	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	Diallylamin	N-(4-Methylphenylsulfo- nyl)-N',N'-diallyl- harnstoff	57	3350-3150, (br), 1685 1665, 1490, 1350, 1185
9	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	Cyclopro- pylamin	N-(4-Methylphenylsulfo- nyl)-N'-cyclopropyl- harnstoff	58	3315, 3200-2970, 2860 1650, 1520, 1440, 1140
10	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	Hexamethy- lenimin	N-(4-Methylphenylsulfo- nyl)-N'-(α,ω-hexylen)- harnstoff	62	3150-2950, 2910, 2840, 1640, 1450, 1330, 1170
11	2-(2-ClCH ₂ CH ₂ O)- -C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	2-Amino-4- methyl-6-meth- oxytriazin	N-(2-(2-chlorethoxy)-phe- nylsulfonyl)-N'-(4-methyl- 6-methoxy-triazin-2-yl)- harnstoff	54	3300-2800, 1707, 1592, 1553, 1465, 1354, 1283, 1168
12	2-CH ₃ OC(O)-thien- 3-yl-SO ₂ N=I ^{Ph}	2-Amino-4- methyl-6-meth- oxytriazin	N-(2-Methoxycarbonyl- thien-3-ylsulfonyl)-N'- (4-methyl-6-methoxy)- triazin-2-yl-harnstoff	68	3300-2800, 1732, 1589, 1561, 1446, 1352, 1260, 1150
13	2-(2-ClCH ₂ CH ₂ O)- -C ₆ H ₄ SO ₂ N=Se(C ₆ H ₅) ₂	2-Amino-4- methyl-6-meth- oxytriazin	N-(2-(2-chlorethoxy)-phe- nylsulfonyl)-N'-(4-methyl- 6-methoxy-triazin-2-yl)- harnstoff	62	s. Beispiel 11
14	2-CH ₃ OC(O)C ₆ H ₄ SO ₂ - N=Se(C ₆ H ₅) ₂	2-Amino-4- methyl-6-meth- oxytriazin	N-2-(Methoxycarbonylphe- nylsulfonyl)-N'-(4-me- thyl-6-methoxy-triazin- 2-yl)-harnstoff	70	3300-2800, 1730, 1708, 1592, 1558, 1454, 1363, 1175
15	2-CH ₃ OC(O)-thien- 3-yl-SO ₂ N=Se(C ₆ H ₅) ₂	2-Amino-4- methyl-6-meth- oxytriazin	N-(2-Methoxycarbonyl- thien-3-ylsulfonyl)-N'- 4-methyl-6-methoxy- triazin-2-yl)-harnstoff	78	s. Beispiel 12

Tabelle 2:
Carbamate und Thiocarbamate

Bei- spiel	Ausgangsverbindung (II)	Alkohol bzw. Mercaptan	Endprodukt	Ausbeu- te, %	IR (KBr, cm ⁻¹)
17	$C_6H_5SO_2N=IC_6H_5$	Isopropanol	Phenylsulfonyl- carbamidsäure- isopropylester	66	3215, 1714, 1340, 1165
18	$2-ClC_6H_4SO_2N=Se(C_6H_5)_2$	Ethanol	2-Chlorphenylsulfonyl- carbamidsäureethyl- ester	64	3229, 1745, 1354, 1165
19	$2-ClC_6H_4SO_2N=Se(C_6H_5)_2$	Allylalkohol	2-Chlorphenylsulfonyl- carbamidsäureallylester	60	3222, 1754, 1362, 1352, 1158
20	$2-ClC_6H_4SO_2N=Se(C_6H_5)_2$	Butylmercap- tan	2-Chlorphenylsulfonyl- thiocarbamidsäure-S- butylester	64	3213, 2952, 2871, 1702, 1348, 1182
21	$2-ClC_6H_4SO_2N=Se(C_6H_5)_2$	Cyclohexyl- mercaptan	2-Chlorphenylsulfonyl- thiocarbamidsäure-S- cyclohexylester	65	3201, 2925, 2855, 1709, 1351, 1182

Verfahren B

Die qualitative Identifizierung der Sulfonylisocyanate erfolgt durch IR-Analyse des verdünnten Reaktionsgemisches (Vorhandensein der Banden ν_{asNCO} , ν_{asSO_2} , ν_{sSO_2} sowie gegebenenfalls ν_{asNO_2} , ν_{sNO_2} und ν_{CO}). Zur quantitativen Analyse werden die Isocyanate mit 2-Chloranilin zu den entsprechenden N-(Arylsulfonyl)-N'-(2-chlorphenyl)-harnstoffen umgesetzt. Die Komponenten des Reaktionsgemisches werden mittels IR (KBr), MS und HPLC identifiziert.

Beispiel 22

1,86 g (5 mMol) $4\text{MePhSO}_2\text{N}=\text{IPh}$ werden in 10 ml Dichlormethan in Gegenwart von 37,3 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ -Katalysator mit einem CO-Anfangsdruck von 3,7 MPa bei 25 °C eine Stunde lang carbonyliert. Das homogene Reaktionsgemisch wird unter Stickstoffatmosphäre in eine Glasapparatur überführt, der Überstand (0,2 ml) wird mit der 50fachen Menge Dichlormethan verdünnt. In der Cuvette ist bei 2220 cm^{-1} eine intensive IR-Absorption zu beobachten, die die Anwesenheit der Sulfonylisocyanatgruppe anzeigt. Zu dem restlichen Reaktionsgemisch werden unter Stickstoff, Rühren und Außenkühlung 0,64 g (5 mMol) 2-Chloranilin gegeben. Nach 1-2 Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft, mit Diethylether behandelt und das Produkt abfiltriert. Man erhält 1 g (62 %) N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(2-chlorphenyl)-harnstoff.

IR: 1698, 1599, 1547, 1444, 1353, 1160 cm^{-1} .

Beispiel 23

1,6 g (4 mMol) $4\text{-MePhSO}_2\text{N}=\text{SePh}_2$ werden in 10 ml Dichlormethan in Gegenwart von 50 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ -Katalysator und 0,2 ml Benzonitril mit einem CO-Anfangsdruck von 3,6 Pa bei 45-50 °C 4 Stunden lang carbonyliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach Beispiel 22. Man erhält 0,83 g (64 %) N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(2-chlorphenyl)-harnstoff. Die physikalischen Daten stimmen mit den in Beispiel 22 angegebenen überein.

Tabelle 3: Herstellung weiterer Arylsulfonfylisocyanate

Bei- spiel	Ausgangsverbindung	T °C	Zeit min	PCO MPa	Aus- beute, %	(M+H) ⁺	IR
24	C ₆ H ₅ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	30	3,7	64	311	1696, 1599, 1146, 1354, 1161
25	2-BrC ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	20	4,2	53	389	1703, 1540, 1445, 1349, 1163
26	2-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	20	40	2,7	80	356	1679, 1537 (Br), 1358, 1167
27	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	35	20	2,0	70	356	1699, 1602, 1550, 1537, 1442, 1359, 1164
28	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	30	6,0	67	345	1697, 1599, 1547, 1359, 1163
29	3,5-diClC ₆ H ₃ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	35	4,2	52	379	1703, 1600, 1547, 1365, 1167
30	2-(ClCH ₂ CH ₂ O)C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	30	5,6	62		1695, 1595, 1485, 1450 1345, 1155
31	2-(Cl ₃ OC(O))C ₆ H ₄ SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	30	5,2	68		1725, 1705, 1530, 1435, 1340, 1300, 1155
32	2-(Cl ₃ OC(O))-thien-3-yl-SO ₂ N=IC ₆ H ₅	25	30	5,2	74	375	
33	2-ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=Se(C ₆ H ₅) ₂	60	120	3,6	56		1690, 1535, 1435, 1335, 1155, 755, 745
34	2-(ClCH ₂ CH ₂ O)C ₆ H ₄ SO ₂ N=Se(C ₆ H ₅) ₂	60	120	3,8	60		s. Beispiel 30
35	2-(Cl ₃ OC(O))C ₆ H ₄ SO ₂ N=Se(C ₆ H ₅) ₂	55	100	4,0	72		s. Beispiel 31
36	2-(Cl ₃ OC(O))-thien-3-yl-SO ₂ -N=Se(C ₆ H ₅) ₂	60	120	4,0	76	375	

ERSATZBLATT

- 26 -

Auf die in den Beispielen 22 und 23 beschriebene Weise werden die in der obigen Tabelle 3 aufgeführten Arylsulfonyl isocyanate der allgemeinen Formel ArSO_2NCO hergestellt.

Verfahren C

Beispiel 37

1,3 g (5,9 mMol) Jodosylbenzol und 1,25 g (5,8 mMol) 2-(Methoxycarbonyl)-benzolsulfonamid werden in einem Gemisch aus 20 ml Methanol und 0,8 ml 2,2-Dimethoxypropan bei Raumtemperatur 15 Minuten lang gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der feste Rückstand wird mit 4 ml Dichlormethan verrieben und dann abfiltriert. Nach Waschen mit Dichlormethan und anschließendem Trocknen erhält man 2,0 g 2-(Methoxycarbonyl)-phenylsulfonyl-imino-jodbenzol [$2-(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{IC}_6\text{H}_5$]. Die jodometrisch bestimmte Reinheit des Produktes beträgt 98 %, das entspricht einer Ausbeute von 82,7 %.

IR: 1721, 1267, 1128, 1108, 1058, 982 cm^{-1}

(Die Lage mancher Banden hängt vom Feuchtigkeitsgehalt des Produktes ab.)

Beispiel 38

Ein Gemisch aus 2,2 g (10 mMol) Jodosylbenzol, 30 ml Methanol und 1,5 ml 2,2-Dimethoxypropan wird bei Raumtemperatur 20 Minuten lang gerührt. In kleinen Portionen werden 2,35 g (10 mMol) 2-Brom-benzolsulfonamid zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird weitere 12 Minuten lang gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 4,15 g 2-Bromphenylsulfonyl-imino-jodbenzol ($2-\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{IC}_6\text{H}_5$) einer Reinheit von 98 %. Ausbeute: 95 %.

IR: 1282, 1272, 1141, 1120, 1093, 880 cm^{-1}

Beispiel 39

2,20 g (10 mMol) Jodosylbenzol werden in 30 ml Methanol suspendiert und mit etwa 3 g Molekularsieb des Typs 4A versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Luftabschluß eine Stunde lang gerührt, dann wird das Molekularsieb abfiltriert und das Filtrat mit 2,35 g (10 mMol) 2-(2-Chloreth-

- 27 -

oxy)-benzolsulfonamid versetzt. Das Rühren wird noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt, dann wird das Methanol abgezogen und der feste Rückstand mit 10 ml Dichlormethan behandelt. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man 3,24 g (74 %) 2-(2-Chlorethoxy)-phenylsulfonyl-iminojodbenzol [$2-(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=IPh}$].

IR: 1275, 1115, 1055, 880, 870 (doublett) cm^{-1}

Das gleiche Ergebnis stellt sich ein, wenn das Sulfonamid vom Beginn der Reaktion an im Reaktionsgemisch anwesend ist.

Auf die im Beispiel 37 angegebene Weise werden die in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßten Arylsulfonyl-imine hergestellt.

Herstellung weiterer Verbindungen (IIb)

Beispiel 51

2,38 g (10 mMol) Diphenylselenid und 2,65 g (10 mMol) Kalium-N,2-dichlorbenzolsulfonamidat werden in 12 ml Acetonitril 12 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml Diethylether versetzt. Das nicht umgesetzte Kaliumsalz und das Kaliumchlorid werden abfiltriert. Durch Eindampfen des Filtrates erhält man 1,54 g (36 %) N-(2-Chlorphenyl-sulfonyl)-Se,Se-diphenyl-selenimin.

IR: 1262, 1141, 1125, 1105, 1044, 969, 956 (d) cm^{-1}

Beispiel 52

Zu der Lösung von 4,016 g (12,5 mMol) Triphenylarsin-oxyd in 50 ml Acetanhydrid werden 2,39 g (12,5 mMol) 2-Chlor-benzolsulfonamid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Minuten lang bei Rückflußtemperatur gehalten und dann schnell abgekühlt. Das Produkt wird filtriert und mit Ether gewaschen. Man erhält 4,78 g (80 %) 2-Chlorphenylsulfonyl-triphenyl-arzinimin.

IR: 1435, 1260, 1135, 1120, 1045, 1005, 985, 740 cm^{-1}

Tabelle 4: Herstellung von Arylsulfonyljodminen

Beispiel	Ar	Zeit (min)	Ausbeute (%)	Charakteristische IR-Banden (cm ⁻¹)
40	Phenyl	70	70	1270, 1240, 1127, 1081, 871
41	4-Methylphenyl	80	75	1270, 1125, 1080, 870, 735
42	4-Chlorphenyl	120	76	1270, 1125, 1077, 871, 838, 748
43	2-Nitrophenyl	120	78	1535, 1376, 1278, 1106, 886
44	4-Nitrophenyl	120	84	1528, 1346, 1276, 1124, 1078, 882
45	3,5-Dichlorphenyl	120	72	1568, 1272, 1150, 1120, 893
46	2-Methoxycarbonyl	120	78	1721, 1267, 1128, 1108, 1058, 932
47	2-Methoxycarbonyl- thien-3-yl	90	87	1708, 1254, 1114, 964, 949
48	2-Naphthyl	120	45	1260, 1220, 1100, 1070, 870
49	2-Chlorphenyl	120	42	1270, 1135, 1120, 1100, 1045, 880
50	Benzyl	60	70	1240, 1110, 1095, 890, 875(d)

- 29 -

Beispiel 53

1,5 g (5 mmol) Diphenylseleniddichlorid werden in 10 ml Methanol suspendiert, und zu der Suspension werden tropfenweise 0,54 g (10 mMol) Na-Methylat in 5 ml Methanol gegeben. Man rührt 30 Minuten und setzt anschließend 1,1 g (5 mMol) 2-Methoxycarbonylthiophen-3-sulfonamid zu. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird das Reaktionsgemisch auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt. Das Produkt wird abfiltriert und mit wenig Hexan gewaschen. Man erhält 1,9 g (84 %) 2-Methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonyl-Se,Se-diphenyl-selenylimin.

IR: 1708, 1271 (br), 1119, 981, 969 cm^{-1} .

Auf die gleiche Weise erhält man aus 2-(2-Chlorethoxy)-benzolsulfonamid in 70 %iger Ausbeute 2-(2-Chlorethoxy)-phenylsulfonyl-Se,Se-diphenyl-selenylimin,

IR: 1474, 1264, 1112, 1070, 954 cm^{-1} , und

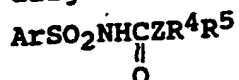
aus 2-Methoxycarbonylbenzolsulfonamid in 80 %iger Ausbeute 2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-Se,Se-diphenyl-selenylimin,

IR: 1721, 1267, 1259, 1125, 1114, 953 cm^{-1} .

- 30 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von N-(Arylsulfonyl)-carbamidsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I



I

worin

Ar für Phenyl, Benzyl, Naphthyl, Pyridyl oder Thienyl steht, das durch C₁-12-Alkyl, C₁-4-Alkenyl, C₁-12-Haloalkyl, C₁-4-Haloalkenyl, C₁-12-Alkoxy, C₁-12-Haloalkoxy, C₃-6-Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Nitro, Cyano, aliphatisches Acyl, aromatisches Acyl, Alkoxy-carbonyl, Aryl-oxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy-sulfonyl, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, N,N-Dialkylcarbamoyl, N,N-Dialkylthiocarbamoyl und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiert sein kann, und

R⁴ und R⁵ für

- a) C₁-6-Alkyl,
- b) C₁-6-Haloalkyl,
- c) Alkoxyalkyl,
- d) Aryloxyalkyl,
- e) C₃-6-Alkenyl,
- f) C₃-6-Haloalkenyl,
- g) C₃-6-Alkinyl,
- h) C₃-8-Cycloalkyl,
- i) C₃-8-Cycloalkyl, das durch C₁-4-Alkyl, C₁-4-Haloalkyl oder durch Halogen substituiert ist,
- j) Benzyl,
- k) Phenyl,
- l) Naphthyl,
- m) Pyridyl,
- n) Pyrimidinyl,
- o) Triazinyl,

mit der Einschränkung, daß R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Gruppen k) - o) stehen können,

- 31 -

- p) die Gruppen j) - m), die durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Haloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Haloalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, C₁₋₄-Alkylamino und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiert sind,
- r) die Gruppen n) und o), die substituiert sind wie unter p) angegeben,
- s) Wasserstoff,
- t) Elektronenpaar stehen oder
- u) R⁴ und R⁵ zusammen eine α,ω-Alkylenkette mit 4-6 Kohlenstoffatomen bilden, die durch ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Sulfinyl-, Sulfonyl- oder C₁₋₄-Alkyliminogruppe unterbrochen sein kann, und
- z für ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom steht mit der Einschränkung, daß im Falle Z = O oder S R⁴ für Elektronenpaar steht und R⁵ eine der Bedeutungen a) - m) und p) hat, während im Falle Z = N R⁴ und R⁵ eine andere Bedeutung als Elektronenpaar haben, dadurch gekennzeichnet, daß man (gegebenenfalls in situ hergestellte) Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (II)
- $$\text{ArSO}_2\text{N}=\text{XR}^1\text{R}^2\text{R}^3 \quad (\text{II})$$
- worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist und R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für C₁₋₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Naphthyl stehen, wobei die beiden letztgenannten Gruppen durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Haloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Haloalkoxy und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiert sein können, oder Elektronenpaar oder Sauerstoffatom stehen, R¹ und R² zusammen eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe bilden, oder
- R¹, R² und R³ für die an eine Polymermatrix gekoppelten Formen der aufgeführten Gruppen stehen mit der Einschränkung, daß wenigstens eine der Gruppen R¹, R² und R³ für eine Kohlenwasserstoffgruppe steht, die mit Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen oder Antimon eine kovalente Bindung zu bilden vermag, und

- 32 -

X für Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen-, Tellur- oder Jodatome steht, katalytisch carbonyliert, wobei man als Katalysator ein Übergangsmetall aus der 4., 5. oder 6. Periode des Periodischen Systems, das Oxyd, Salz, Carbonyl oder den Komplex eines solchen Metalls verwendet, in dem die koordinative Bindung durch ein Kohlenstoff-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Tellur- und/oder Halogenatom gebildet wird, wobei der Katalysator vorher zubereitet oder im Reaktionsgemisch generiert werden kann und als homogener, heterogener oder heterogenisierter homogener Katalysator vorliegt und auf das Ausgangsmittel in der allgemeinen Formel II bezogen in einer Menge von 10^{-3} - 10 Masse% zum Einsatz kommt, und die Carbonylierungsreaktion bei -20°C bis 200°C , vorzugsweise -20°C bis 120°C , und einem CO-Partialdruck von 10^5 - 10^7 Pa in einem Lösungsmittel 0,1-10 Stunden lang vornimmt, und nach Abschluß der Carbonylierung dem das Arylsulfonylisocyanat der allgemeinen Formel (III)



(worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist) enthaltenden Reaktionsgemisch ein Reagens der allgemeinen Formel (IV)



worin die Bedeutung von R^4 , R^5 und Z die gleiche wie oben ist, zusetzt oder die Carbonylierung in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel IV vornimmt und das erhaltene Produkt der allgemeinen Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

2. Verfahren zur Herstellung von Arylsulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel III



worin

Ar für Phenyl, Benzyl, Naphthyl, Pyridyl oder Thienyl

- 33 -

steht, das durch C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₄-Alkenyl, C₁₋₁₂-Haloalkyl, C₁₋₄-Haloalkenyl, C₁₋₁₂-Alkoxy, C₁₋₁₂-Haloalkoxy, C₃₋₆-Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Nitro, Cyano, aliphatisches Acyl, aromatisches Acyl, Alkoxycarbonyl, Aryl-oxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy-sulfonyl, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, N,N-Dialkylcarbamoyle, N,N-Dialkylthiocarbamoyle und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfonylimine der



worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie oben ist und

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für C₁₋₁₂-Alkyl,

Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Naphthyl stehen, wo-

bei die beiden letztgenannten Gruppen durch C₁₋₄-Alkyl,

C₁₋₄-Haloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Haloalkoxy und/oder

Halogen einfach oder mehrfach substituiert sein können,

oder Elektronenpaar oder Sauerstoffatom stehen,

R¹ und R² zusammen eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe bilden, oder

R¹, R² und R³ für die an eine Polymermatrix gekoppelten Formen der aufgeführten Gruppen stehen mit der Einschränkung, daß wenigstens eine der Gruppen R¹, R² und R³ für eine Kohlenwasserstoffgruppe steht, die mit Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen oder Antimon eine kovalente Bindung zu bilden vermag,

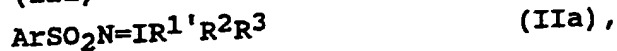
X für Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen-, Tellur- oder Jodatom steht,

katalytisch carbonyliert, wobei man als Katalysator ein Übergangsmetall aus der 4., 5. oder 6. Periode des Periodischen Systems, das Oxyd, Salz, Carbonyl oder den Komplex eines solchen Metalls verwendet, in dem die koordinative Bindung durch ein Kohlenstoff-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Tellur- und/oder Halogenatom gebildet wird, wobei der Ka-

- 34 -

talysator vorher zubereitet oder im Reaktionsgemisch generiert werden kann und als homogener, heterogener oder heterogenisierter homogener Katalysator vorliegt und auf das Ausgangsimin der allgemeinen Formel II bezogen in einer Menge von 10^{-3} - 10 Masse% zum Einsatz kommt, und die Carboxylierungsreaktion bei -20°C bis 200°C , vorzugsweise -20°C bis 120°C , und einem CO-Partialdruck von 10^5 - 10^7 Pa in einem Lösungsmittel 0,1-10 Stunden lang vornimmt.

3. Verfahren zur Herstellung von Arylsulfonyliminen der allgemeinen Formel (IIa)



worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie in Anspruch 1 ist, R^1 für eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe steht und R^2 sowie R^3 Elektronenpaare sind, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfonamide der allgemeinen Formel (VI)



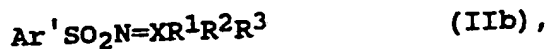
worin die Bedeutung von Ar die gleiche wie in Anspruch 1 ist, mit vorzugsweise in situ hergestellten, I,I-disubstituierten organischen Jodverbindungen der allgemeinen Formel (VII)



worin die Bedeutung von R^1 die gleiche wie oben ist und Alk für Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen steht, bei Temperaturen zwischen -20°C und 80°C eine Minute bis 2 Stunden lang umgesetzt.

4. Neue Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (IIb),

worin



worin

Ar' für 2-Halophenyl, 2-(2-chlorethoxy)-phenyl, 2-(C_1 -4-Alkoxy-carbonyl)-phenyl, 2-(C_1 -4-Alkoxy-carbonyl)-benzyl, 3-(Dimethylaminocarbonyl)-pyrid-2-yl oder 2-(C_1 -4-Alkoxy-carbonyl)-thien-3-yl steht und die Bedeutung von R^1 , R^2 , R^3 und X wie im Anspruch 1 ist.

- 35 -

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in Gegenwart einer Verbindung (IV) carbonyliert wird, in der R^4 für Trazinyl und R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkomponente des Katalysators Palladium ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Arylsulfonyliminverbindung der allgemeinen Formel (II) Jodimine oder Selenylimine sind.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung (VII) verwendet wird, in der Alk für Methyl steht.

9. Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (IIb), worin X für Jod oder Selen steht.

10. Arylsulfonylimine der allgemeinen Formel (IIb), worin Ar' für 2-Chlorphenyl, 2-Methoxycarbonylphenyl, 2-Ethoxycarbonylphenyl, 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl, Methoxycarbonyl-3-thienyl, 3-(Dimethylaminocarbonyl)-2-pyridyl steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/HU 92/00047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 07 C 311/57, 311/53, 333/12, 311/48, 391/02;

IPC⁵: C 07 D 251/42, 239/42, 295/215, 333/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 07 C 311/00, 333/00, 391/00;

IPC⁵: C 07 D 251/00, 239/00, 295/00, 333/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Houben-Weyl, Methods of organical chemistry, volume E4, Georg Thieme Publisher, Stuttgart, New York, 1983 Chem. Abstracts

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A1, 3 919 747 (MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA) 21 December 1989, see claims 1,4-6; examples.	1,2,6
X	DE, A1, 3 906 010 (MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA) 21 September 1989, see claims 1,4,6,9; examples.	1,5,6
A	US, A, 4 990 637 (FEST et al.) 5 February 1991, see claim 1; column 4, line 54 - column 5, line 20.	2
A	CH, A5, 662 348 (E.I. Du PONT) 30 September 1987, see claim 1.	1
A	US, A, 4 600 792 (SHIOKAWA et al.) 15 July 1986, see column 1 - column 2, line 21.	1
A	EP, A2, 0 185 227 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) 25 June 1986, see claim 1.	1
A	US, A, 4 260 824 (GAUGHAN) 7 April 1981, see table I, example 3.	1
A	DD, A, 105 215 (SAUER et al.) 12 April 1974, see claim 1;	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 1993 (22.01.93)

Date of mailing of the international search report

27 January 1993 (27.01.93)

Name and mailing address of the ISA

Austrian Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.**
PCT/HU 92/00047**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	page 5. AT, B, 260 944 (C.F. BOEHRINGER) 25 March 1968, see claim. -----	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/HU 92/00047

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPC ⁵ : C 07 C 311/57, 311/53, 333/12, 311/48, 391/02; C 07 D 251/42, 239/42, 295/215, 333/34 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPC ⁵ : C 07 C 311/00, 333/00, 391/00; C 07 D 251/00, 239/00, 295/00, 333/00		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, Band E4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983 Chem. Abstracts		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE, A1, 3 919 747 (MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA) 21 Dezember 1989 (21.12.89), siehe Ansprüche 1,4-6; Beispiele.	1,2,6
X	DE, A1, 3 906 910 (MAGYAR TUDOMÁNYO AKADEMIA) 21 September 1989 (21.09.89), siehe Ansprüche 1,4,6,9; Beispiele.	1,5,6
A	US, A, 4 990 637 (FEST et al.) 05 Februar 1991 (05.02.91), siehe Anspruch 1; Spalte 4, Zeile 54 - Spalte 5, Zeile 20.	2
A	CH, A5, 662 348 (E.I. Du PONT) 30 September 1987 (30.09.87), siehe Anspruch 1.	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22 Januar 1993 (22.01.93)		27 Januar 1993 (27.01.93)
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT Kohlmarkt 8-10 A-1014 Wien Telefaxnr. 0222/53424/535		Bevollmächtigter Bediensteter REIF e.h. Telefonnr. 0222/5337058/27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/HU 92/00047

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 4 600 792 (SHIOKAWA et al.) 15 Juli 1986 (15.07.86), siehe Spalte 1 - Spalte 2, Zeile 21.	1
A	EP, A2, 0 185 227 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) 25 Juni 1986 (25.06.86), siehe Anspruch 1.	1
A	US, A, 4 260 824 (GAUGHAN) 07 April 1981 (07.04.81), siehe Tab. I, Beispiel 3.	1
A	DD, A, 105 215 (SAUER et al.) 12 April 1974 (12.04.74), siehe Anspruch 1; Seite 5.	1
A	AT, B, 260 944 (C.F. BOEHRINGER) 25 März 1968 (25.03.68), siehe Anspruch.	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/HU 92/00047

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE A1 3919747	21-12-89	BR A 8903092 CN A 1039804 FR A1 2632952 FR B1 2632952 HU A2 51249 HU B 204779 JP A2 2096561 US A 5068424 HU A2 51248 HU B 203719 HU A2 51246	20-03-90 21-02-90 22-12-89 12-04-91 28-04-90 28-02-92 09-04-90 26-11-91 28-04-90 30-09-91 28-04-90
DE A1 3906910	21-09-89	AU A1 30830/89 AU B2 607312 BR A 8901145 CH A 678323 CN A 1038638 DD A5 279241 DK A0 1002/89 DK A 1002/89 ES AF 2010631 FR A1 2628106 GB A0 8904946 GB A1 2216519 GB B2 2216519 GR A 89100141 HU B 202487 IT A0 8919652 IT A 1230068 JP A2 2003664 NL A 8900534 PL A1 278104 PL B1 152515 PT A 89901 US A 4954628 ZA A 8901642	07-09-89 28-02-91 31-10-89 30-08-91 10-01-90 30-05-90 01-03-89 02-10-89 16-11-89 08-09-89 12-04-89 11-10-89 11-12-91 19-01-90 28-03-91 03-03-89 05-10-91 09-01-90 02-10-89 13-11-89 31-01-91 01-04-89 04-09-90 31-01-90
US A 4990637	05-02-91	BR A 8706803 DD A5 264846 DE A1 3642824 DK A0 6577/87 DK A 6577/87 EP A2 271780 EP A3 271780 HU A2 46195 IL A0 84806 JP A2 63165372 US A 4806147 US A 4927454 ZA A 8709398	19-07-88 15-02-89 30-06-88 15-12-87 17-06-88 22-06-88 09-08-89 28-10-88 30-06-88 08-07-88 21-02-89 22-05-90 31-08-88
CH A 662348	30-09-87	AU A1 35737/84 AU B2 581867 BR A 8405907 CA A1 1196920 FR A1 2555176 FR B1 2555176 GB A0 8429700 GB A1 2150139 GB B2 2150139 US A 4546179	30-05-85 09-03-89 17-09-85 19-11-85 24-05-85 29-07-88 03-01-85 26-06-85 07-10-87 08-10-85
US A 4600792	15-07-86	CA A1 1220205 EP A2 158248 EP A3 158248 JP A2 60215660	07-04-87 16-10-85 12-02-86 29-10-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/HU 92/00047

EP A2	185227	25-06-86	EP A3	185227	21-01-87
			JP A2	61134367	21-06-86
			US A	4612385	16-09-86
<hr/>					
US A	4260824	07-04-81	US A	4365990	28-12-82
<hr/>					
DD A	105215		AT A	9176/73	15-10-75
			AT B	330792	26-07-76
			DD Z	105215	12-04-74
			HU P	167405	28-10-75
<hr/>					
AT B	260944		keine - none - rien		
<hr/>					